22 N

DIE ZERSETZUNG DES DAMPFFÖRMIGEN HYDROXYLAMINS

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades genehmigt
von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich Wilhelms-Universität
zu Berlin

von

KARL FRIEDRICH MENZEL
aus Britz

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Mai 1940
Tag der Promotion: 15. Juni 1940

N 22

Referenten:

Prof. Dr. Bodenstein

Prof. Dr. Mannich

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Druck: Buch- und Verlagsdruckerei Mier & Glasemann, Berlin-Neukölln

Einleitung

Für die katalytische Ammoniakverbrennung hat Prof. Bodenstein (zuletzt wiedergegeben in: Trans. Am. Electrochemical Soc. 1937, 353) folgenden Reaktionsmechanismus vorgeschlagen:

1. $NH_3 + O = NH_3O$
2. $NH_3O + O_2 = HNO_2 + H_2O$

   HNO_2 erscheint schließlich als NO.
3. $NH_3O + NH_3 = N_2 + H_2O + 2\,H_2$
4. $NH_3O + O = HNO + N_2O$
5. $2\,HNO = H_2O + N_2O$

Diese Folge von Reaktionen sollte das Auftreten der drei gebildeten Endprodukte: N_2, NO, N_2O erklären; sie wurde gestützt durch Versuche, bei denen NH_3O und HNO_2 durch Abschrecken der Reaktionsprodukte unter sehr kleinen Drucken gewonnen wurden.

Hung-Chung Kung (Dissertation, Berlin 1939) hat den Versuch gemacht mit fertigem, gasförmigem Hydroxylamin die einzelnen Reaktionen nachzuprüfen. Daß die Reaktion 2. $NH_3O + O_2 = HNO_2 + H_2O$ leicht verläuft, war schon früher bekannt. Kung wies nach, daß 3. $NH_3O + NH_3 = N_2 + H_2O + 2\,H_2$ nicht stattfindet, daß Auftreten von N_2 daher anders zu deuten ist. Versuche zur Prüfung von 4. $NH_3 + O = HNO + H_2O$ sind in der Dissertation nicht mitgeteilt. Nach einer Privatmitteilung von Prof. Bodenstein sind solche auch ausgeführt worden, aber über die ersten qualitativen Beobachtungen nicht hinausgekommen. Außerdem hat Kung die Zersetzungsprodukte ermittelt, die gasförmiges Hydroxylamin bei Drucken unterhalb 1 mm Hg und bei Temperaturen zwischen 20 bis 200 Grad Celsius ergibt. Die Bruttogleichung des Zerfalls verlangt das Verhältnis 1 : 2 : 3 für die Zersetzungsprodukte:

$$4\,NH_3O = N_2O + 2\,NH_3 + 3\,H_3O$$

Kung fand:	N_2O		NH_3		H_2O
1.	1	:	2,6	:	6,1
2.	1	:	2,7	:	3,6
3.	1	:	2,2	:	3,7
4.	1	:	1,1	:	1,8
5.	1	:	1,9	:	9,0
6.	1	:	1,4	:	2,5
7.	1	:	1,6	:	1,8
Mittel:	1	:	1,9	:	4,1

Wenn man den durch seinen hohen Wert für Wasser auffälligen Versuch 5 herausläßt, kommt man zu 1 : 1,9 : 3,3 und damit dem geforderten Verhältnis sehr nahe. Immerhin bleibt die Übereinstimmung der Versuche untereinander recht mäßig.

Eine eingehendere Untersuchung darüber, wie auch über den Verlauf der oben angegebenen Reaktion 4. $NH_3O + O = HNO + H_2O$ war daher erwünscht und bildet den Gegenstand des ersten Teils der im folgenden beschriebenen Arbeit.

1. Versuche über die Zersetzung des dampfförmigen Hydroxylamins ohne Anwendung eines Katalysators

Die Herstellung des freien Hydroxylamins geschah wie bei Kung durch Einwirkung von Natriumäthylat auf eine Suspension von Hydroxylaminhydrochlorid in absolutem Alkohol. Auch die von Kung benutzte Apparatur wurde verwendet, doch zeigte es sich, daß die von ihm angegebene Menge 1 Mol für sie zu groß war; 0,5 Mol genügte vollständig, um das an der Apparatur befindliche Vorratsgefäß hinreichend mit freier Base zu beschicken. Auch sonst ergaben sich einige Abweichungen von seiner Arbeitsweise. Nach seiner Vorschrift läßt man das ausgeschiedene Clornatrium in einer abnehmbaren Verlängerung des Apparates absitzen, friert es darin mit flüssiger Luft fest und kann dann durch Entfernung des Ansatzes, Natriumchlorid von der Hydroxylaminlösung ohne Luftzutritt trennen.

Es dauerte dabei etwas lange bis sich alles in dem abnehmbaren, etwas kleinen Ansatz gesammelt hatte. Daher wurde die Lösung mit dem Kochsalzniederschlag durch ein mit Stickstoff überspültes Faltenfilter in ein ebenfalls mit Stickstoff gefülltes Gefäß filtriert. Dadurch wurde die Ausbeute etwas erhöht und ein völlig einwandfreies Präparat gewonnen.

Die Versuchsanordnung war im wesentlichen die gleiche wie bei Kung. Da Kung aber festgestellt hatte, daß der Zerfall des Hydroxylamins nur an den Gefäßwänden erfolgt, wurde ein etwa dreimal so großes Reaktionsgefäß eingebaut, das noch mit kleinen Raschig-Ringen aus Porzellan, zur Erzielung einer möglichst großen Oberfläche, gefüllt war. Der Hydroxylamindampf konnte durch das heizbare Gefäß, aber auch über eine Umgehungsleitung abgepumpt werden. Dieses Abpumpen wurde in Anbetracht der Möglichkeit, daß bereits im festen Vorrat Zersetzungsprodukte vorhanden sein können, besonders gründlich vorgenommen. Es zeigte sich aber durch Versuche, bei denen über die Umgehungsleitung in die Analysenfalle destilliert wurde, daß schon nach 0,5 stündigem Abpumpen meßbare Mengen Zersetzungsprodukte nicht mehr erhalten wurden. Um sicher zu gehen, wurde prinzipiell vor jedem Versuch 2 Stunden lang unter den gleichen Bedingungen in die vor der Pumpe angeordnete Falle destilliert. Die Umgehungsleitung war dabei geschlossen. Danach erst wurde der Strom des Hydroxylamins und seiner Zersetzungsprodukte so geschaltet, daß er die Analysenfalle passierte. Dann wurde die Ölpumpe abgestellt und die permanenten Gase ins Vorvakuum (3600 ccm) geleitet. Ihr Druck konnte mit einem schrägen Bromnaphtalin-

Manometer gemessen werden (1 cm Bromnaphthalin = 0,512 mm Hg). Die beiden Fallen wurden mit flüssiger Luft gekühlt.

Nach Beendigung des Versuchs wurde, damit Basen und eingewogene Amidosulfonsäure miteinander reagierten, die Analysenfalle auf Zimmertemperatur gebracht, diese dann mit Alkohol-Kohlensäure gekühlt und das allein gasförmig gebliebene Stickoxydul mit einem senkrechten Apiezon-Öl-Manometer gemessen (1 cm Öl = 0,667 mm Hg). An die Analysenfalle waren durch Hähne zwei Gefäße angeschlossen. Sie bildeten mit der Falle ein Ringsystem, so daß, wenn das eine mit fester Kohlensäure gekühlt wurde, während in dem anderen ein Platindraht glühte, ein lebhafter Gasstrom in den drei Gefäßen zirkulierte. Aus der mit dem Ölmanometer gemessenen Druckzunahme ergab sich dann, daß es sich bei dem mit Luft ausgefrorenen Gas um Stickoxydul gehandelt hatte.

Nachdem die Analysenfalle erneut auf Zimmertemperatur gekommen war, wurde sie abgenommen und gewogen, wodurch sich die Summe von Hydroxylamin, Ammoniak und Wasser ergab, dann ihr Inhalt in einen 100 ccm Meßkolben gespült. Diesem wurde zunächst zur Bestimmung des Hydroxylamins eine bestimmte Menge entnommen, mit Ferriammonsulfat-Lösung versetzt, gekocht und das entstandene Ferrosalz in bekannter Weise mit Kaliumpermanganat-Lösung titriert. Hierbei wurde festgestellt, ob die Grenze der Genauigkeit, die durch die unten zu besprechenden Versuche ermittelt worden war, nicht überschritten wurde und danach für die weiteren Titrationen eine passende Menge dem Meßkolben entnommen. In einer weiteren Probe wurde die unverbrauchte Amidosulfonsäure mit Natronlauge, gegen Methylorange als Indikator, zurücktitriert, wodurch sich die Summe von Hydroxylamin und Ammoniak ergab. Somit waren alle zur Berechnung der Analyse benötigten Daten bekannt.

Bei den ersten Probeversuchen zur Zersetzung des dampfförmigen Hydroxylamins zeigte sich, daß die Titration des unzersetzt gebliebenen keine einwandfreien Ergebnisse lieferte. Die verbrauchten ccm Permanganat schwankten erheblich, je nach der absoluten Menge Hydroxylamin in der vorgegebenen Lösung. Da nur schwer bestimmte Konzentrationen einzuhalten waren, erschien es nötig, die Grenzen festzustellen, innerhalb derer verläßliche Werte zu erhalten sind.

Dazu wurden zwei Reihen von Messungen mit abgewogenen Mengen Hydroxylaminhydrochlorid durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 1 und 2 niedergelegt sind. Bei allen Versuchen in 1 kamen immer 20 ccm einer kalt gesättigten Ferriamonsulfatlösung in Anwendung, bei denen in 2 schwankte diese Zugabe innerhalb weiter Grenzen. Titriert wurde wie bei den eigentlichen Versuchsanalysen: bei Gegenwart freier Amidosulfonsäure mit Zusatz von verdünnter Schwefelsäure. Zur besseren Erkennung des Endpunktes wurde jedesmal freie Phosphorsäure zugesetzt, die mit den überschüssigen Ferri-Ionen farblose Komplexverbindungen bildet. In Anbetracht der Anwesenheit von Cl Ionen wurden die besonders erwähnten Analysen mit Mangansulfat versetzt. Selbstverständlich waren alle verwendeten Reagenzien auf ihr Verhalten gegenüber Permangant geprüft worden.

Tabelle 1

Millimol NH_3O	ccm Ferri-Lsg.	ccm $KMnO_4$ Theoret.	Gefund.
1. 0,224	20	4,40	4,40
2. 0,266	„	5,22	5,20
3. 0,334	„	6,55	6,50
4. 0,554	„	10,90	10,85
5. 0,609	„	11,99	12,55
6. 0,666	„	13,10	13,00
7. 0,706	„	13,85	13,30
8. 0,997	„	19,60	23,72
9. 1,331	„	26,20	34,15
10. 1,530	„	30,05	32,65
11. 1,600	„	31,40	42,20
12. 1,605	„	31,55	31,80
13. 2,428	„	48,20	60,00
14. 2,995	„	58,80	80,70
15. 3,059	„	60,00	82,40
16. 4,790	„	94,10	100,00

Versuche 9, 11, 12, 15, 16 mit Manganosulfatzusatz.

Tabelle 2

Millimol NH_3O	ccm Ferri-Lsg.	ccm $KMnO_4$ Theoret.	Gefund.
1. 0,129	50	2,95	3,00
2. 0,251	50	5,76	5,78
3. 0,467	20	10,75	10,60
4. 0,680	20	14,35	14,05
5. 0,935	20	21,40	20,65
6. 1,03	30	23,65	23,05
7. 1,11	60	25,40	25,00
8. 1,12	40	25,80	24,80
9. 1,24	100	28,40	24,00
10. 1,84	45	42,40	41,00
11. 1,97	80	45,40	43,90
12. 2,24	50	51,40	43,15
13. 2,79	30	64,10	71,50
14. 2,89	45	66,40	66,35
15. 3,05	250	73,20	59,20
16. 3,52	40	80,80	82,40
17. 4,03	50	92,60	101,90
18. 4,45	50	102,50	117,25

Es zeigt sich also, daß hinreichend genau mit Sicherheit nur bei Mengen bis etwa 0,3 Millimol zu titrieren ist. Die späteren Titrationen wurden dementsprechend eingerichtet.

Schon die ersten Versuche der Zersetzung dampfförmigen Hydroxylamins zeigten bei mir einen völlig anderen Verlauf als bei Kung.

Die erste abweichende Beobachtung war, daß stets permanente Gase auftraten. Sie wurden zuerst als Zerfallsprodukte des Ammoniaks angesehen. Aber alle Versuche zur Bestimmung des Wasserstoffs verliefen negativ. Diese wurden folgendermaßen ausgeführt: das mit fester Kohlensäure schwach gekühlte Vorvakuum bildete mit einem heizbaren Palladium-Röhrchen eine Ringleitung, durch die das Gasgemisch entsprechend dem Thermosyphon Prinzip strömte. Das Palladium war dabei auf 260—340 Grad Celsius erhitzt, die Versuchsdauer betrug 4—6 Stunden. Hierbei geht, wie Kung durch Versuche festgestellt hatte, der Wasserstoff nahezu vollständig durch das Palladium hinaus, seine Anwesenheit müßte sich, nachdem der Apparat Zimmertemperatur erreicht hatte, durch eine Druckabnahme bemerkbar machen; eine solche wurde jedoch in keinem Falle in meßbarem Werte beobachtet. Das Gas wurde daher zuerst als Stickstoff angesprochen.

Nun mußte eines Tages Luft in die Apparatur gelassen werden, wobei sich der noch im Vorvakuum befindliche „Stickstoff" braun färbte! Er bestand also zumindestens teilweise aus Stickoxyd. Bei weiteren Versuchen zeigte sich, daß das Gas immer ein Gemisch von Stickoxyd und Stickstoff war. Zur genauen quantitativen Bestimmung wurde folgender Weg eingeschlagen: an das Vorvakuum wurde ein Gefäß angesetzt, daß eine genau bekannte Menge Sauerstoff zuzusetzen gestattete. Es war unter Berücksichtigung der erforderlichen Menge Sauerstoff und des zur Verfügung stehenden Volumens ungefähr berechnet, aber die genaue von ihm in das Vorvakuum entlassene Menge Sauerstoff durch eine Reihe von Versuchen festgestellt, bei denen sein Inhalt in das ausgepumpte Vorvakuum geleitet, und dann der Druck am Bromnaphthalin-Manometer abgelesen wurde. Die Druckzunahme betrug im Mittel 21,4 cm bei 760 mm Atmosphärendruck.

Der quantitativen Bestimmung lag die Reaktion: $2\,NO + O_2 = 2\,NO_2$ zugrunde, die also unter Volumenverminderung vor sich geht. Der umgesetzte Sauerstoff ist danach ein Maß für die vorhanden gewesene Menge Stickoxyd. Die nach der Reaktion eingetretene Druckabnahme, mit zwei multipliziert, gibt dann den Partialdruck des Stickoxyds im ursprünglich vorhanden gewesenen Gemisch. Daher wurde zuerst der Druck dieses Gemisches bei Zimmertemperatur bestimmt, dann die bekannte, ebenfalls auf Zimmertemperatur befindliche Menge Sauerstoff hinzugesetzt und das Ende der Reaktion abgewartet. Dies war regelmäßig am anderen Morgen, also nach etwa 16 Stunden der Fall, denn verschiedene Ablesungen, bei denen 48 und 72 Stunden gewartet wurde, gaben keine weitere Druckabnahme. Wenn es erforderlich erschien, wurde die Reaktion beschleunigt, durch Kühlung des Reaktionsgefäßes mit fester Kohlensäure unter Ausnutzung der Tatsache, daß die Reaktion zwischen Sauerstoff und Stickoxyd einen negativen Temperaturkoeffizienten hat. So ließ sich der Partialdruck des NO im Gemisch leicht ermitteln und damit die entstandenen Mengen Stickstoff und Stickoxyd berechnen.

Eine Zusammenstellung der Versuche, die mit dem mit Raschig-Ringen gefüllten Rohr erhalten wurden, in Tabelle 3:

Tabelle 3

Alle Angaben in Millimol

Ofentemp.	Perman. Gas		N_2O	NH_3	H_2O	NH_2O	Stunden
150 Cels.	1,75		0,037	2,02	2,50	1,32	2
150 „	1,48		0,052	1,88	2,20	1,20	2
160 „	1,46		0,086	2,63	3,24	0,88	2,5
160 „	2,50		0,75	2,74	3,30	0,48	2,5
	N_2	NO					
170 „	1,76	1,04	0,19	2,84	3,35	0,16	2,5
180—190	0,80	1,10	0,20	2,00	2,87	0,07	2

Die Tabelle zeigt, daß die Zersetzung hier anders verlaufen ist als bei Kung. Obwohl auch hier ein Teil des Hydroxylamins unzersetzt geblieben ist, ist das Stickoxydul meist sehr weitgehend verschwunden. Stickoxyd und Stickstoff sind neue Produkte des Zerfalls. Eine Erörterung im einzelnen soll erst weiter unten erfolgen.

Da die Ergebnisse so verschieden sind, lag die Vermutung nahe, daß die Einführung der Raschig-Ringe, d. h. eine Vergrößerung — vielleicht auch eine qualitative Veränderung — der Oberfläche der Grund hierzu sei. Es wurden daher die Raschig-Ringe entfernt. Eine neue Versuchsserie gab folgende Daten:

Tabelle 4

Alle Angaben in Millimol

Ofentemp.	N_2	NO	N_2O	NH_3	H_2O	NH_3O	Stunden
200 Cels.	1,10	0,18	0,020	0,40	0,51	4,35	2
350 „	0,77	1,10	0,078	2,04	2,17	0,018	2
350 „	1,02	1,24	0,063	2,52	3,16	0,36	2,75

Der Unterschied gegenüber Tabelle 3 ist nicht sehr erheblich, abgesehen davon, daß eine höhere Temperatur zur Erzielung des gleichen Zersetzungsgrades nötig war. Das ist aber auf den Fortfall der Oberflächenvermehrung zurückzuführen und ohne prinzipielle Bedeutung. Auch hier ist, selbst bei geringem Umsatz — 200 Grad — das Stickoxydul weitgehend durch Stickstoff und Stickoxyd ersetzt.

Es hatte sich bei einer früher im hiesigen Institut gemachten Untersuchung über die Oxydation gasförmigen Aldehyds durch Sauerstoff gezeigt (Hans-Joachim Jesse, Dissertation, Berlin, 1934), daß die Gefäßwand zu wesentlich anderen Reaktionsprodukten führte, je nachdem ob sie „sauer" war — Quarzglas oder mit Chromschwefelsäure gereinigtes gewöhnliches Geräteglas — oder „alkalisch" — Glas, das mit weggedampfter Salpetersäure gereinigt worden war.

Um diese Möglichkeit auch hier zu prüfen, wurde ein Glasgefäß eingebaut, das nur mit einem Lappen ausgewischt, dem Glasvorrat entnommen wurde. Aber auch diese Versuche ergaben nichts anderes als die früheren. Allerdings stimmen die Analysen erheblich besser, wie weiter unten gezeigt wird.

Tabelle 5

Alle Angaben in Millimol

Ofentemp.	N_2	NO	N_2O	NH_3	H_2O	NH_3O	Stunden
200 Cels.	0,07	0,18	0,04	0,54	0,70	8,60	2
250 „	0,80	1,54	0,16	2,75	4,40	10,50	3
360 „	0,40	0,69	0,12	1,30	2,20	0,28	5
360 „	0,57	1,14	0,12	1,87	3,40	0,43	4
340 „	0,26	0,48	0,037	0,97	1,58	0,01	2

Zur Prüfung der Analysengenauigkeit wurden die erhaltenen Werte daraufhin untersucht, ob das Verhältnis der drei Elemente des Hydroxylamins: Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff 1 : 1 : 3 erfüllt war.

Zuerst die beiden letzten Versuche aus Tab. 3:

		N	O	H
N_2	1,76	3,52		
NO	1,04	1,04	1,04	
N_2O	0,19	0,38	0,19	
NH_3	2,84	2,84		8,52
H_2O	3,35		3,35	6,70
		7,78	4,58	15,22
N_2	0,80	1,60		
NO	1,10	1,10	1,10	
N_2O	0,20	0,40	0,20	
NH_3	2,00	2,00		6,00
H_2O	2,87		2,87	5,74
		5,10	4,17	11,74

Die Versuche aus Tabelle 4:

N_2	0,10	0,20		
NO	0,18	0,18	0,18	
N_2O	0,02	0,04	0,02	
NH_3	0,40	0,40		1,2
H_2O	0,51		0,51	1,02
		0,82	0,71	2,22

		N	O	H
N_2	0,77	1,54		
NO	1,10	1,10	1,10	
N_2O	0,078	0,156	0,078	
NH_3	2,04	2,04		6,12
H_2O	2,17		2,17	4,34
		4,84	3,35	10,46
N_2	1,02	2,04		
NO	1,24	1,24	1,24	
N_2O	0,063	0,126	0,063	
NH_3	2,52	2,52		7,56
H_2O	3,16		3,16	6,32
		5,93	4,46	13,88

Die Versuche aus Tabelle 5:

N_2	0,07	0,14		
NO	0,18	0,18	0,18	
N_2O	0,04	0,08	0,04	
NH_3	0,54	0,54		1,62
H_2O	0,70		0,70	1,40
		0,94	0,92	3,02
N_2	0,80	1,60		
NO	1,54	1,54	1,54	
N_2O	0,16	0,32	0,16	
NH_3	2,75	2,75		8,25
H_2O	4,40		4,40	8,80
		6,21	6,10	17,05
N_2	0,40	0,80		
NO	0,69	0,69	0,69	
N_2O	0,12	0,24	0,12	
NH_3	1,30	1,30		3,90
H_2O	2,20		2,20	4,40
		3,03	3,01	8,30
N_2	0,57	1,14		
NO	1,14	1,14	1,14	
N_2O	0,12	0,24	0,12	
NH_3	1,87	1,87		5,61
H_2O	3,40		3,40	6,80
		4,39	4,66	12,41

		N	O	H
N_2	0,26	0,52		
NO	0,48	0,48	0,48	
N_2O	0,037	0,074	0,037	
NH_3	0,97	0,97		2,91
H_2O	1,58		1,58	3,16
		2,04	2,10	6,07

Eine Betrachtung der Ergebnisse aus den Tabellen 3 und 4 zeigt, daß stets ein gewisser Betrag Sauerstoff und Wasserstoff fehlt. Das ist folgender Tatsache zuzuschreiben. Bei den Versuchen mit viel unzersetztem Hydroxylamin hatte sich gezeigt, daß sich dieses zu einem erheblichen Teil an dem zentralen Rohr kondensierte, durch das die Gase die Falle verließen. Es dauerte dann sehr lange, bis die Kristalle, nach dem Erwärmen auf Zimmertemperatur, von dort zur Amidosulfonsäure sublimierten. Um das zu vermeiden, hatte ich — damals noch in der Meinung, es entstünden keine permanenten Gase — dieses Rohr erheblich gekürzt, so daß es nur noch wenig in den gekühlten Teil hineinragte. Die Folge war, daß nun die permanenten Gase einen Teil der in der Falle niederzuschlagenden Stoffe, Wasser und Ammoniak, in die Pumpenfalle entführten und diese so der Analyse verlorengingen.

Das Rohr wurde daher wieder verlängert und nun zeigten die Versuche der Tabelle 5 tatsächlich sehr nahe das Verhältnis N : O : H = 1 : 1 : 3. Der immer noch auftretende kleine Fehlbetrag an Wasserstoff ist auf einen noch nicht völlig vermiedenen Verlust an Ammoniak und Wasser zurückzuführen. Dies stört jedoch nicht die interessierenden Feststellungen der Reaktionsprodukte.

Der Vergleich, der von mir erhaltenen Zersetzungsprodukte, mit denen die bei Kung auftreten, zeigt, daß bei meinen Versuchen die Reaktion weiter gegangen ist. Bei mir war die Oberfläche, an der Zersetzung statthaben konnte, einmal durch das größere Reaktionsgefäß umfangreicher, dann auch, bei den bezeichneten Versuchen, durch die Anwendung der Raschig-Ringe. Es ist also durchaus verständlich, daß die Reaktion weiter ging als bei ihm.

Kung diskutiert die Möglichkeit, daß bei ihm die Zersetzung größtenteils im festen Hydroxylaminvorrat erfolgte und nur wenig im geheizten Reaktionsrohr. Daher wurde bei mir vor jedem Versuch das Hydroxylamin durch gründliches Abpumpen von eventuellen Zersetzungsprodukten befreit. Daß bei der größtenteils von ihm und von mir ausschließlich angewandten Temperatur von + 15 Grad Celsius bereits Zersetzung im festen Hydroxylamin stattfand, wurde von Kung bei seinen Dampfdruckmessungen gezeigt. Ich habe bei einer um 10 Grad höheren Temperatur die Beobachtung gemacht, daß die Zersetzung dann so lebhaft wird, daß die Zersetzungsprodukte nicht mehr schnell genug abdestillieren können, daß durch ihre Anreicherung eine Schmelzpunktserniedrigung eintrat und der Vorrat flüssig wurde. Nur sofortiges Einfrieren verhinderte eine Zerstörung des Gefäßes; aber der Hydroxylaminvorrat mußte vernichtet werden, denn beim Abpumpen ergaben sich infolge der verschiedenen Flüchtigkeit der Zersetzungsprodukte derartige

Schwierigkeiten, daß selbst annähernd einwandfreie Ergebnisse nicht mehr erhalten werden konnten.

Für die Möglichkeit der Zersetzung im festen Hydroxylamin bei Kung spricht vor allem die Tatsache, daß seine Versuchsergebnisse keine sonderliche Änderungen zeigten, wenn er unter Umgehung des Reaktionsgefäßes destillierte. Es könnte dann schon nahe bei Zimmertemperatur die Umsetzung nach dem von ihm angenommenen Schema sich vollziehen, bei höheren dagegen zu den von mir beobachteten Produkten führen.

Dabei würden sicherlich ihre ersten Schritte dieselben sein wie dort. Aber das Stickoxydul wird an der Gefäßwand gespalten in: $2N_2 + O_2$ und der Sauerstoff würde nun mit noch vorhandenem Hydroxylamin reagierend HNO_2 bilden, das als NO erscheint. Die von mir beobachteten Produkte würden dann auf folgendem Wege entstehen:

$$
\begin{aligned}
&1.\ 2\,NH_3O &&= NH_3 &&+ NH(OH)_2\\
&2.\ NH(OH)_2 &&= HNO &&+ \underline{H_2O}\\
&3.\ 2\,HNO &&= N_2O &&+ \underline{H_2O}\\
&4.\ 2\,N_2O &&= \underline{2\,N_2} &&+ O_2\\
&5.\ NH_3O + O_2 &&= HNO_2 &&+ \underline{H_2O}\\
&6.\ 2\,HNO_2 &&= \underline{H_2O} &&+ \underline{NO} + NO_2\\
&7.\ 2\,NO_2 &&= \underline{2\,NO} &&+ O_2
\end{aligned}
$$

Die unterstrichenen Stoffe sind endgültige Produkte.

Als Ergebnis dieses Teils der Arbeit kann ausgesprochen werden, daß die von Kung beobachtete Zersetzung des Hydroxylamins in $N_2O + 2\,NH_3 + 3\,H_2O$ sich bei Zimmertemperatur vollzieht und bei höherer Temperatur weiter geht, indem Stickoxydul in Stickstoff und Sauerstoff zerfällt und dieser Hydroxylamin nach Gleichung 5 umsetzt.

2. Versuche über die Reaktion dampfförmigen Hydroxylamins am Braunoxydkontakt

Im weiteren Plan der Arbeit stand die Frage, ob Hydroxylamin mit atomarem Sauerstoff zu Stickoxydul und Wasser oxydiert werden kann. Als Quelle diente ein Oxydkontakt, wie er für die technische Ammoniakoxydation im Weltkriege von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik entwickelt worden war: Eisenoxyd mit Wismutoxyd, „Braunoxydkontakt" genannt. Er war von der I. G. Werk Ludwigshafen freundlich zur Verfügung gestellt. Es waren kleine Pastillen von etwa 2 mm Durchmesser und 4 mm Länge.

Ein Rohr aus Glas von ca. 5 cm Durchmesser und 9 cm Länge wurde damit gefüllt und an Stelle des bisherigen Reaktionsgefäßes in die Apparatur eingesetzt. Der Kontakt wurde zunächst bei 200 Grad mit Sauerstoff behandelt und dann bei 200—300 Grad gründlich abgepumpt. Dauer 20 Stunden.

Die ersten Versuche, bei 80 und 100 Grad ausgeführt, lieferten folgende Zahlen:

Taballe 1

N_2	N_2O	NH_3	H_2O	NH_3O	Stunden
0,61	9,75	0,61	2,50	0,015	1,5
0,97	1,20	0,20	1,54	0,02	1,5

Diese entsprachen nicht den Erwartungen der Umsetzung mit atomarem Sauerstoff; die Reaktionsfolge:

$$\begin{aligned} 2\,(NH_3O + O &= HNO + H_2O) \\ 2\,HNO &= H_2O + N_2O \\ \hline 2\,NH_3O + 2\,O &= N_2O + 3\,H_2O \end{aligned}$$

verlangt $3\,H_2O$ auf $1\,N_2O$ und kein Ammoniak.

Da aber schon bei den angewandten Temperaturen das Hydroxylamin praktisch völlig verbraucht war, ging ich mit den Versuchen bis auf Zimmertemperatur herunter. Die Ergebnisse entsprachen den Erwartungen noch weniger:

Tabelle 2

N_2	N_2O	NH_3	H_2O	NH_3O	Stunden
0,21	1,98	0,17	0,66	0,08	3
0,23	2,39	2,92	2,06	0,09	3
0,15	1,42	3,40	3,18	0,06	2
0,15	1,32	3,15	3,93	0,07	2
0,74	7,11	9,64	9,83		

Auch hier ist das Hydroxylamin fast völlig verschwunden; was an Zersetzungsprodukten aufgetreten ist, ist im wesentlichen Stickoxydul, Ammoniak und Wasser, die Stoffe, die auch Kung als Zerfallsprodukte bei Zimmertemperatur fand. Der Kontakt hatte also nur als große Oberfläche, ohne spezifische Wirkung, fungiert. Allerdings stehen die Mengen der Stoffe keineswegs in dem verlangten Verhältnis: 1 : 2 : 3, sondern sind nahezu gleich. Der Grund hierfür läßt sich aber leicht aus der Veränderung des Verhältnisses beim Fortschreiten der Versuche ableiten: der Kontakt hält die Produkte nach Maßgabe ihrer Kondensierbarkeit (= Adsorbierbarkeit) zurück; in dem Maße als er sich mit ihnen sättigt, nähert sich das Verhältnis der drei Stoffe dem stöchiometrischen. Der vierte Versuch liefert: $1\,N_2O : 2{,}3\,NH_3 : 3{,}0\,H_2O$. Als der Kontakt nach Abschluß dieser Versuche unter Erwärmen abgepumpt wurde, kamen sichtbare Mengen flüssigen Wassers zum Vorschein.

Die Versuche, die zur Oxydation des Hydroxylamins mit atomarem Sauerstoff dienen sollten, hatten somit zu einer weitgehenden Reproduktion der Versuche Kungs geführt.

Um die Oxydationsreaktion zu realisieren, mußten daher höhere Temperaturen angewendet werden. Zuerst wurde der Kontakt im Sauerstoffstrom regeneriert. Die im Anschluß hieran gemachten Beobachtungen waren wiederum nicht ganz programmgemäß. Es zeigte sich in der Analysenfalle ein blauer Ring, dem Anschein nach von N_2O_3 herrührend. Diese Vermutung wurde erstens bestätigt durch eine qualitative Prüfung mit Ferrosulfat und verdünnter Schwefelsäure und zweitens bei der Titration der Amidosulfonsäure: die Säure hatte sich nicht durch herüberdestillierte Basen vermindert, sondern vermehrt: das N_2O_3 hatte HNO_2 geliefert. Diese Erscheinung war natürlich auf eine Beladung des Kontaktes mit molekularem Sauerstoff zurückzuführen und verschwand demzufolge nach mehrstündigem Abpumpen und Darüberleiten von Hydroxylamin bei Erhitzen auf Versuchstemperatur.

Jetzt wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Tabelle 3

N_2	N_2O	NH_3	H_2O	NH_3O	Stunden
0,55	1,01	0,08	2,82	0,004	1
0,32	1,16	Spur	1,98	Spur	1
0,46	1,12	Spur	2,92	Spur	1
0,54	1,31	0,07	3,22	0,008	1

Beim ersten Versuch betrug die Ofentemperatur 180 Grad, bei allen anderen 200 Grad Celsius. Die Angaben sind, wie bei allen anderen Tabellen, in Millimol. Daß außer Stickstoff, dessen Auftreten einer Nebenreaktion, wahrscheinlich $HNO + NH_3O = N_2 + 2\,H_2O$, zuzuschreiben ist, keine anderen Gase (Wasserstoff oder Stickoxyd) zugegen waren, wurde auf die im ersten Teil eingehend besprochenen Arten festgestellt. Die Versuche bestätigen also in befriedigender Weise, die oben entwickelte Ansicht von der Oxydation des Hydroxylamins mit atomarem Sauerstoff.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Bodenstein, der mir diese Arbeit gab und ihren Fortgang durch rege Anteilnahme förderte, meinen herzlichsten Dank sagen, desgleichen Herrn Prof. Günther für die Überlassung von Institutsmitteln.

Lebenslauf

Ich, Karl Friedrich Menzel, wurde am 26. Dezember 1912 als Sohn des Gärtnereibesitzers Karl Menzel und seiner Ehefrau Luise zu Britz geboren.

Nach Absolvierung der Grundschule besuchte ich die Albrecht-Dürer-Oberrealschule in Neukölln; bestand aber das Abitur Ostern 1932 an der Hindenburg-Oberrealschule in Lichterfelde als Extraneer.

Anschließend wurde ich an der Universität Berlin immatrikuliert und studierte Zoologie, Chemie und Physik. Vom Wintersemester 1935 an wandte ich mich aussschließlich dem Studium der Chemie zu. Das erste Verbandsexamen bestand ich im Januar 1938 in Berlin, das zweite im Dezember desselben Jahres in Kiel.

Vorliegende Doktorarbeit wurde im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin unter Leitung von Herrn Prof. Bodenstein angefertigt.